

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001600745

WPI Acc No: 1976-35150X/197619

Recovering useful substances from thermoplastic resin - e.g. oil, copper wire, hydrogen chloride, carbide etc.

Patent Assignee: KOBE STEEL LTD (KOBM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 51036287	A	19760327				197619	B

Priority Applications (No Type Date): JP 74109345 A 19740920

Abstract (Basic): JP 51036287 A

Thermoplastic, waste resin, cut to a fixed size, is fed into an external heating type rotary kiln which is heated indirectly, as that hydrogen chloride is taken from the waste resin and the volatile substances contained in it are gasified, and conducted to the cooling device where the oil elements are liquidised and sepd., and the chlorine gas is absorbed in the hydrogen chloride absorbing tower; the carbide and copper wires, after pyrolysing, are cooled, and are sepd. from each other in the cyclone.

Derwent Class: A35

International Patent Class (Additional): B01J-001/00; B29C-029/00;
C10G-001/00; C10G-009/48

100-410114-124

Best Available Copy



Best Available Copy

2

① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

昭和49年9月20日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称
熱可塑性樹脂から有用な物質を回収する方法
2. 発明者
住 所 兵庫県神戸市須磨区白川台5丁目4番地4号
氏 名 井 上 公 雄 (ほか2名)

3. 特許出願人
住 所 兵庫県神戸市垂水区臨浜町1丁目5番18号
氏 名 株式会社 神戸製鋼所
代表者 井 上 公 雄

4. 代理人
住 所 〒550 大阪市西区阿波座通1丁目27番地
氏 名 (8782) 弁理士 小谷悦司

① 特開昭 51-36287

④ 公開日 昭51. (1976) 3. 27

② 特願昭 49-109345

② 出願日 昭49. (1974) 9. 20

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 6946 46
6505 37 7344 46
6689 4A
6410 34

⑤ 日本分類

255N3
1317A31
927X0
17 B22
18 B43

⑤ Int. Cl.²

B29C 29/00
B01J 1/0011
C10G 1/10
C10G 9/48

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂から有用な物質を回収する方法

2. 特許請求の範囲

塩化ビニル被覆電線等の塩素分を含有する廃棄熱可塑性樹脂を所定の大きさに裁断し、これを間接的に加熱された外熱式ロータリーキルンに供給し、このロータリーキルンにおいて前記樹脂に脱塩化水素反応をおこさせると共に可塑剤等の揮発性物質を気化させ、この気化ガスを冷却装置に導いて油状物を凝縮、分離すると共に塩化水素ガスを吸収し、また熱分解後の炭化物等を選別機に導いて分別し、これによって炭化物、油状物および塩酸等を回収することを特徴とする熱可塑性樹脂から有用な物質を回収する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塩素分を含有する熱可塑性樹脂をロータリーキルンを使用して熱分解反応をおこさせ炭化物、塩化水素、油、銅酸等の有用な物質を回収する方法に関するものである。

近年、都市系廃棄プラスチック等のプラスチック廃棄物が急増し、その処理方法が問題となっている。特に塩素分を含むプラスチックの場合には、これを焼却すると塩化水素ガスが発生し、焼却炉を腐食させるばかりでなくこれが大気中に放散されて種々の公害の原因となる。このようなプラスチックとしては都市系プラスチック、電線被覆等に用いられた塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン、塩化アクリル、塩化ポリエチレン等がある。これらの処理方法としては、従来は焼却炉に排煙洗滌装置を取付け、アルカリ水溶液により塩化水素ガスを中和吸収して大気汚染を防止するようにした手段は知られているが、この方法ではアルカリを消費しラジニングコストが高むこと、また中和した廃液を放流するとその中に含まれている塩類による生物への悪影響等二次公害発生のおそれがあること等の不都合がある。また上記廃棄物として特にその処理が問題となるものに塩化ビニル被覆電線がある。これは電機設備の動力用および計測用配線に広く使用されており、廃棄される量も

多く、またその電線は貴重な銅資源でもある。このため塩化ビニール被覆を剥離して芯線を取り出したり、破砕機により細かく破砕して銅線と被覆剤とを分離したり、或いは細い電線では焼却して銅線を分別する方法が採用されている。太い電線の場合は効率よくビニール被覆を剥離したり或いは破砕法によって銅線とビニール被覆とを分別したりできるが、細い電線では剥離や破砕は効率が悪いために採用できない。また焼却法は前述のように塩化水素ガスによる公害のおそれがあり、また芯線の表面酸化のために銅の回収率が悪くなる欠点がある。この他に薬品によって塩化ビニール樹脂を膨潤させたり溶解させたりして被覆を除去する方法が考えられるが、この方法では薬剤のコストが高くまた薬剤による二次公害のおそれもある。

本発明はこのような点に鑑み、二次公害等を生じさせることなく、塩素分を含有する熱可塑性樹脂を熱分解させることによって有効に炭化物や塩化水素等を回収する方法を提供することを目的と

するものである。

本発明は、塩化ビニール被覆電線等の塩素分を含有する廃棄熱可塑性樹脂を所定の大きさに裁断し、これを間接的に加熱された外熱式ロータリーキルンに供給し、このロータリーキルンにおいて前記樹脂に脱塩化水素反応を起させると共に可塑剤等の揮発性物質を気化させ、この気化ガスを冷却装置に導いて油状物を凝固、分離すると共に塩化水素ガスを吸収し、また熱分解後の炭化物等を選別機に導いて分別し、これによって炭化物、油状物および塩酸等を回収するようにしたものである。このような方法は、廃棄量が多くかつ処理が問題となっている塩化ビニール被覆電線に適用すると特に有効である。

塩化ビニール樹脂を加熱すると100℃附近から軟化しはじめ、180～200℃になると押出加工のできるように熔融する。さらに高温に加熱すると塩化ビニール樹脂に含まれる可塑剤等の揮発性物質が蒸発すると共に脱塩化水素ガス反応が始まり、塩化ビニール樹脂は発泡しつつ次第に黄

変し、褐色から黒色に変色し、硬く脆い炭化物に変化する。このため塩化ビニール被覆電線では、僅かな衝撃を加えることにより容易に銅線を分離することができ、この脱塩化水素ガス反応は230℃附近から急激に進み、一旦脱塩化水素ガス反応が始まると連鎖反応的に急速に進行することが知られている。また被覆電線に使われている塩化ビニール樹脂には可塑剤および安定剤が加えられており、これらの低分子有機化合物も上記加熱によって蒸発する。

塩化ビニール被覆電線を石英管に充填し、加熱炉にて揮発性物質が発生しなくなるまで加熱し、発生したガスを冷却器および塩化水素ガス吸収装置を通して油状物および塩化水素を回収し、各々の比率を測定した例を第1表に示す。

第 1 表

試料 No.	熱分解条件	銅線	炭化物	塩化水素	油状物
1	350℃、25分	71.4	9.0	5.3	6.1
2	"	71.5	12.3	5.9	6.0
3	"	66.5	15.0	7.2	6.4

このように銅線、炭化物、塩化水素および油状物が回収でき、塩化水素は水に吸収させて副生塩酸とし、酸洗い等の用途に利用でき、油状物は可塑剤であるフタル酸エステル等が分解若しくはそのままの形で気化したものであり、少量含まれる塩化水素を消石灰等の固形アルカリによって中和、除去した後に燃料として利用できる。

本発明は上記操作を、外熱式ロータリーキルンを用いて外部からの空気の混入を絶った状態で加熱し、発生するガスを冷却して油状物を凝液させた後、塩化水素を水に吸収させて塩酸を回収し、分解後の炭化物残渣を銅線と分別するようにしたものであり、このような操作を連続的に行なうことによって効率よく有用物を回収するようにしたものである。

以下本発明を実施例の図面によって説明する。1は処理物例えばビニール被覆電線を輸送するコンベア、2は供給機、3はフード、4はロータリーキルン本体である。供給機2は本体4内へ外部の空気が流入したりキルン内部で発生したガスが

外部へ漏れるのを防止するためのシール機能を具備すると共にコンベア 1 からの処理物を本体 4 内へ定量的に供給するように構成している。本体 4 は両端部にフー 5, 6 を備えた金属製のチューブであり、一定の傾斜面を保って図示しない駆動装置により一定速度で回転し、加熱炉 5 によって 500~500℃ に加熱される。また本体 4 内には、後に詳細に説明するように、処理物が相互に粘着して塊状になるのを防止する機構が備えられている。

本体 4 内での発生ガス中の油分は冷却塔 7 に入り凝縮分離される。凝縮した油分はポンプ 14 により熱交換器 17 を通して冷却された後冷却塔に循環されガスの冷却用媒体として使用され、一部は貯蔵タンク 12 に送られる。油分を分離したガスは水をスプレーした塩化水素吸収塔 8 に入り、塩化水素ガスは水に吸収されて塩酸となる。生成した塩酸の一部はポンプ 15 により貯蔵タンク 13 に送られ、残りは熱交換器 18 を通して冷却された後新たに加えられる水と共に吸収塔 8 に循環さ

この中を通過する間に 230℃ 以上の高温に加熱して熱分解する。熱分解により発生したガスは冷却塔 7 に導かれ、ここで油状物が凝縮、分離された後吸収塔 8 に導かれ、塩化水素ガスが水に吸収されて粗塩酸が回収され、つぎにアルカリ吸収塔 9 に送られて塩酸として吸収されなかった少量の塩化水素ガスが中和されて除かれる。またロータリーキルン本体 1 の端部から排出された炭化物残渣および銅線は冷却塔 19 で冷却された後ロール 20 によって炭化物が破砕されて銅線と分離され、ついで風力選別機 21 で密度差を利用して互いに分別される。

上記方法において問題となるのはロータリーキルン本体 1 内での熱分解である。即ち、塩化ビニール樹脂は塩化水素ガスを発生するので装置材料として塩化水素に対する耐食性のよい金属を選択する必要がある。しかしながら高温（例えば 500℃ 以上）において耐食性のすぐれた材料は一部の貴金属を除き無いといえる。ロータリーキルン内の温度は高いほど熱分解も急速に進み、処理能力

れる。

塩酸の濃度および温度に応じて一定の蒸気圧の塩化水素ガスが吸収塔 8 内で発生するので、これをアルカリ水溶液を循環スプレーさせたアルカリ吸収塔 9 に送り、塩化水素ガスを完全に中和、除去して外部に有害なガスが漏れるのを防止する。

キルン本体 4 内のガス圧力が大気圧以上に上昇すると外部に漏れるおそれがあるため、ブロー 11 によってガスを常に吸引するようにし、かつこの吸引量を流量調節弁 10 によって行なっている。

フー 6 の下方より連続的に排出される銅線および炭化物は冷却器 19 にて冷却され、ロール 20 を通って銅線と炭化物とに分離され、風力選別機 21 に入り互いに分別され、各々貯蔵サイロ 22 および 23 に貯えられる。

上記装置によって塩化ビニール被覆電線を処理する方法を説明する。塩化ビニール被覆電線を図示しない切断機により 30~200mm 程度に切断し、外部より加熱されたロータリーキルンに送り、

も高められ、後に述べる融着の問題も解決できるが、ステンレス鋼やニッケル合金等の実用性ある金属を使って塩化ビニール被覆電線を熱分解するにはキルンの耐食性の面からその温度は高くても 450℃、望ましくは 400℃ 前後に抑える必要がある。しかしステンレス鋼製のロータリーキルンによって 400℃ 程度で熱分解させると、キルン内部で塩化ビニール被覆電線が相互に融着して塊状となり、キルン内の滞留時間を 30 分以上に長くしても塊の表層部のみが熱分解し、内部は未分解のままであり、銅線と塩化ビニール被覆との分離が不可能となる。塩化ビニール被覆電線がキルン中で塊状となる原因は、キルンの加熱温度が低い場合塩化ビニール樹脂の分解が終るまでに長い時間を要し、その間に溶融した樹脂同士が付着し、第 4 図に模式的に示すように、ロータリーキルンの回転運動によって未分解物 30 と分解物 31 とからなる塊状物 33 が雪だるま式に成長するためであることが明らかになった。またこの塊状物が成長すると、その形状および塊状物とキルンの軸



方向の角度によっては極端に短い滞留時間で外部に排出されたり或いはキルンの傾斜に拘らず供給側に回って塊状物が移動する現象があり、キルン内の滞留時間を換算条件によって調節することができなくなり、均一な熱分解を行なうことができないという不都合がある。

そこでこのような不都合を解消するために、第2図および第3図に示すように、キルン本体1内に転動防止板を設けた。これは本体4の軸方向に伸びた転動防止板41を周方向に一定間隔で配置した保持リング42に保持した状態で本体4内に挿入し、本体4と共に回転するように本体4の端部で接接することによって固定させたものである。このように構成すると未分解物30は本体4の回転につれて転動防止板41によって振き上げられ、ついで徐々に落下するという運動を繰返し、従って塊状化が防止される。またこのような転動防止板による押上げと落下を繰返すたびに、キルンの傾斜角に応じた前進を繰返し、キルンの一端から供給された処理物はキルンの回転速度お

よりも広くし、またその高さは被覆電線が転動防止板を超えて転がらないような高さにする必要がある。

実施例-1

内径425mm、長さ5000mmの外熱式ロータリーキルン（材質25Cr-20Ni遠心鋳造管）で、キルンの傾斜角を2°、回転数を2RPM、加熱温度を400℃とし、長さ50mmに切断した塩化ビニール被覆電線を120kg/hrの割合で連続的にキルンに供給した。塩化ビニール被覆電線は供給開始後約15分後からキルンの端部に設けられた冷却および排出装置を通して表面は炭化しているが内部は未分解の塩化ビニール樹脂を含む球状の塊となって排出された。その後一時間以上経過しても塊状物の排出が続き、銅線と炭化物が分離できる状態になるまで熱分解されたものは割程度少量であり、熱分解により銅線を分別するのが困難であった。

つぎにキルン内部に高さ100mmの転動防止板4枚を設け、同じ条件で熱分解を試みたところ、

特開 昭51-36287(4)

よび傾斜角に応じた滞留時間をもって他端に到達し、外部に排出される。このように転動防止板を設けると塊状化を防止して処理物を均一に熱分解させることができると共に滞留時間の調節もできるために処理物の種類に応じて理想的な熱分解を行なわせることができる。

なお、転動防止板は図示のような直線状のものに限らず螺旋状または傾斜したものでよく、また必ずしもキルン本体4の長手方向の全体に亘って設ける必要はなく、供給部に近い部分にだけ設けるようにしてもよい。処理物の熱分解がある程度進むと最早塊状化は起らないためにキルンの後半部には転動防止板を設けなくても良好な換算は可能である。しかし、転動防止板は塊状化の防止の外に処理物の滞留時間を均一にし、かつ伝熱効率を高める作用を果すので、本体の全長に亘って転動防止板を設けることが望ましい。また転動防止板の設置枚数および高さは処理物の寸法、例えば被覆電線の切断長さおよび充填率によって変るが、転動防止板相互の間隔は少なくとも切断長さ

供給開始から約30分後に分解物の排出が始まった。排出された状態では銅線と炭化物は既に分離しており、塊状物もなく、銅線と炭化物の分別はきわめて容易であった。

実施例-2

長さ約150mmに切断した塩素塩化ビニール被覆電線を上記実施例1と同じ条件で熱分解試験を行なったところ、転動防止板のないときは塊状となって未分解物が排出されたが、転動板を付した場合には塊状物の発生はなく、塩化ビニール樹脂はいずれも熱分解されており、銅線と炭化物の分別は容易であった。また冷却塔からは油状物、炭化水素吸収塔からは塩酸がそれぞれ回収された。回収された銅線は表面の酸化もなく金属光沢に富んでいた。

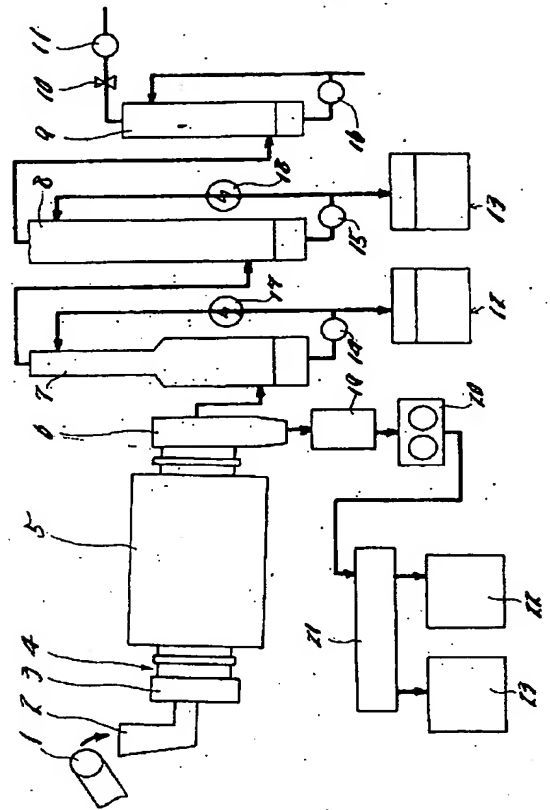
以上説明したように、本発明は塩化ビニール被覆電線等の塩素分を含有する熱可塑性樹脂をロータリーキルンを使用して熱分解反応を起させ、炭化物、塩化水素、油等の有用物質を回収し、しかもこれらの廃棄物を公害を発生させることなく処

用するようにしたものであり、連続操業で効率よく処理しうるものである。また、上記方法においてロータリーキルンを使用して空気の混入を防止した状態で熱分解を行なわせているために、被覆電線を処理する場合には銅線は酸化皮膜の生成もほとんどなく銅の回収も効率よくなされ、またロータリーキルンを使用する別の利点として転動防止板等を設けることによって処理物の種類に応じた最適な処理条件を設定しうるという点が挙げられる。

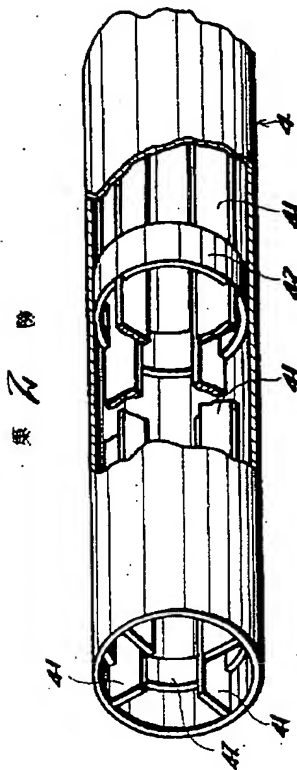
4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を実施するための装置の一例を示す概念図。第2図はそのロータリーキルンの部分切欠斜視図。第3図および第4図はそれぞれ転動防止板を設けた場合と設けなかった場合の処理物の移動状況を示す説明図である。

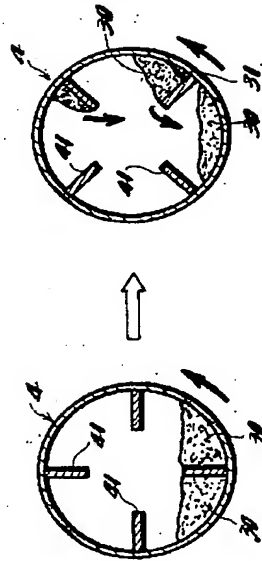
2-供給機、4-ロータリーキルン本体、5-加熱炉、6、7-フューヤ、8、19-冷却器、9-塩化水素吸収塔、10-アルカリ吸収塔、20-ロール、21-風力選別機。



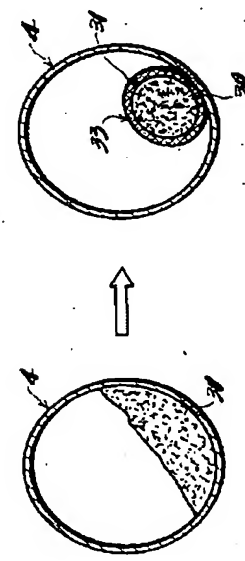
第1図



第2図



第3図



第4図

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 願 書 副 本 1 通
- (4) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

住所 ^{コリベシ ヤタアヲリノチヨウカヲト} 兵庫県神戸市北区有野町唐櫃4256番地
氏 名 ^{サカ イ タイ ケン} 酒 井 民 彦

住所 ^{オホリトウチノリキエダシノチ} 大阪市城東区野江東之町4の106
氏 名 ^{イタ ノ キソ カズ} 生 野 八 十 一

住所 ^{コリベシ タルミダ フタダ} 兵庫県神戸市長水区福田4丁目1の15
氏 名 ^{ハサガワ ケイ} 長 谷 川 泊 己

Best Available Copy